

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012089

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58

(21)Application number : 10-173064

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 19.06.1998

(72)Inventor : AKAGI RYUICHI
NISHIMURA TORU

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide satisfactory charging/discharging characteristics with high voltage and high capacity maintained at high current density by making up a nonaqueous secondary battery out of a negative electrode, including a negative-electrode active material mainly composed of copper silicide, a positive electrode including a positive-electrode active material constituted of a metal oxide including a transition metal as a constituent element, and a lithium-ion conductive nonaqueous medium.

SOLUTION: Copper silicide is manufactured by mixing copper powder and silicon powder at a specified mixing ratio, then firing the mixture in a non-oxidative atmosphere. The firing temperature is set 600 to 1,200° C, preferably 750 to 900° C. The average grain size of the copper powder and silicon powder is set 0.1 to 50 μm , desirably set 1 to 10 μm . Desirably, the firing time is 3 hours or more. A paste is made by dispersing powder of the copper silicide in a solvent having a binder dissolved therein, current-collector metal foil is coated with the paste, the coating film is dried to remove the solvent, then heat-treated in a non-oxidative atmosphere, desirably, at 300 to 900° C, thus a negative electrode is manufactured. Desirably, the thickness of the coating film after the heat treatment is 10 set to 2,000 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12089

(P2000-12089A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-173064

(22) 出願日 平成10年6月19日 (1998.6.19)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 赤木 隆一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電流密度でも、高電圧、高容量で、かつ良好な充放電サイクル特性を有する非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 ケイ化銅、又はケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属との複合体からなる負極活物質を含む負極と、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、リチウムイオン導電性の非水媒体とから非水系二次電池を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主にケイ化銅からなる負極活物質を含む負極と、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、リチウムイオン導電性の非水媒体とからなる非水系二次電池。

【請求項2】 上記負極活物質が、ケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属との複合体からなる請求項1に記載の非水系二次電池。

【請求項3】 上記負極が、ケイ化銅を含む薄膜を有する集電体金属箔を、非酸化雰囲気中で熱処理してなる請求項1又は2に記載の非水系二次電池。

【請求項4】 上記負極活物質が、銅基板の表面に真空成膜法により形成されたケイ素薄膜を非酸化雰囲気中で熱処理してなるケイ化銅薄膜である請求項1～3のいずれか一つに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高作動電圧、高容量及び良好な充放電サイクル特性を有する主としてケイ化銅を負極活物質とする非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】3V級の電圧を持つ非水系二次電池においては、負極活物質としてリチウム金属、正極活物質としてCo、Mn、Niに代表される遷移金属の酸化物を用いる方法が代表的である。しかし、負極にリチウム金属を用いると充電中にリチウム金属が樹枝状のデンドライトに成長し、内部ショートしたり、そのデンドライトの活性が高く、発火する危険性を持つ。そのため、これに代わる活物質としてリチウムを挿入放出できる焼成炭素質材料負極が実用化されている。しかし、炭素質材料は、体積当りの充放電容量が低いという欠点を持っている。そこで、3～4V級のさらに高い電圧を持ち、高容量の二次電池を開発するため、より容量の大きい負極活物質が必要とされている。

【0003】リチウムを挿入放出する負極活物質としては、遷移金属カルコゲン化合物、ルチル構造の遷移金属酸化物、例えば、WO₂（米国特許第4198476号公報）、Li_xFe(Fe₂)O₄などのスピネル化合物（特開昭58-220362号公報）、電気化学的に合成されたFe₂O₃のリチウム化合物（米国特許第4464447号公報）、Fe₂O₃のリチウム化合物（特開平3-112070号公報）、Nb₂O₅（特開昭62-59412号公報、特開平2-82447号公報）、酸化鉄及び酸化コバルト（FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄）（特開平3-291862号公報）が知られている。一方、リチウムと合金を形成することが知られているSn、Cd（Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987）、Al（Solid State Ionics, 20, 1986）、Si、Pb、Bi、Sb（Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987）及びこれらのリチウムとの合金を負極活物質として用いることも検討されている（例えば、特開平7-29602号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記遷移金属カルコゲン化合物やルチル構造の遷移金属酸化物、スピネル化合物及び遷移金属酸化物の電極電位は、金属リチウムの電極電位に対して貴に大であり、これら負極活物質を負極とし、正極と組み合わせて電池を構成しても、3～4Vの高電圧が得られないという問題がある。また、Sn、Cd、Al、Si、Pb、Bi、Sb及びこれらのリチウムとの合金は、高電流密度（例えば、1mA/cm²）において容量が小さく、さらに充放電のサイクル寿命が短いという問題がある。また、Siを活物質とした場合、高容量が期待できるが、充放電の繰返しに伴い、電極の体積が大きく変化するため、電極の割れによる容量の低下や内部短絡が起き易いという問題がある。

【0005】そこで、本発明は、高電流密度でも、高電圧、高容量で、かつ良好な充放電サイクル特性を有する非水系二次電池を提供することを目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は主にケイ化銅からなる負極活物質を用いて電池を構成すれば、上記課題を解決できることを見出して完成されたものである。本発明の非水系二次電池は、主にケイ化銅からなる負極活物質を含む負極と、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、リチウムイオン導電性の非水媒体とからなることを特徴とするものである。ケイ化銅を負極活物質に用いることにより、ケイ素を用いた場合に比べ充放電時における負極の体積変化が抑制され、充放電のサイクル特性が向上する。ここで、ケイ化銅とは、ケイ素と銅の化合物であり、CuSi、Cu₂Si、Cu₃Si、Cu₅Si等の組成をいう。また、結晶性でも非晶性でも、特に限定されない。

【0007】また、上記負極活物質が、ケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属との複合体からなることが好ましい。導電性カーボン又は導電性金属との複合体とすることにより、負極活物質の導電性が向上する。そして活物質利用率が向上し、また電池の内部抵抗が低減される。

【0008】また、ケイ化銅は、公知のいずれの方法でも製造することができ、例えば、銅粉末とケイ素粉末を所定比で混合し、非酸化雰囲気中で焼成したもの、又は後で述べる真空成膜法で作製したものを用いることができる。ここで、上記焼成の温度は600～1200℃であ

ることが好ましい。

【0009】また、上記負極として、ケイ化銅を含む薄膜を有する集電体金属箔を、非酸化雰囲気下で熱処理したものをを用いることができる。上記負極の好ましい製造方法としては、ケイ化銅の粉末を結着剤を溶解した溶媒に分散させてペーストを作製し、そのペーストを集電体金属箔に塗布し、乾燥して溶媒を除去後、非酸化雰囲気下で300～900℃で熱処理する。

【0010】また、ここで、導電性カーボン又は導電性金属を所定量ペーストに添加しても良い。なお、導電性カーボンの代わりに、熱処理により炭化し、導電性を発現する材料を用いても良い。熱処理により、ケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属との複合体を得ることができる。この場合、熱処理温度は、600～1400℃であることが好ましい。

【0011】また、上記負極活物質として、銅基板の表面に真空成膜法により形成されたケイ素薄膜を非酸化雰囲気下で熱処理してなるケイ化銅薄膜を用いても良い。熱処理により、ケイ素薄膜と基板である銅との間の反応が進行し、ケイ化銅の薄膜が形成される。そして銅基板を集電体とすることにより、負極活物質の作製と負極の作製を同時に行うことができる。さらに銅基板との反応により、集電体である銅基板と負極活物質との界面の抵抗が低くなるため、電池の内部抵抗を低減できる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いるケイ化銅の製造方法としては、以下に述べる方法が挙げられる。銅粉末とケイ素粉末を所定量比で混合後、非酸化雰囲気下で焼成する。焼成温度は600～1200℃、好ましくは750～900℃である。銅粉末及びケイ素粉末の平均粒子径は、0.1～50μm、好ましくは1～10μmである。焼成時間は、3時間以上が望ましい。

【0013】また、本発明に用いる負極は、公知のいずれの方法でも製造することができるが、ケイ化銅粉末を結着剤を溶解した溶媒に分散させてペーストを作製し、そのペーストを集電体金属箔に塗布し、塗膜を乾燥して溶媒を除去後、非酸化雰囲気下で300～900℃で熱処理することが好ましい。集電体金属箔には、銅箔、ステンレス箔等を用いることができる。熱処理後の塗膜の厚さは、10～2000μmであることが好ましい。

【0014】また、ケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属とからなる複合体を負極活物質として含む負極の製造方法としては、上記塗膜の作製時において、導電性カーボン又は導電性金属を所定量添加する。導電性カーボンとしては、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック等導電助剤として用いられている炭素質材料のいずれを用いても良い。導電性金属としては、銅族、白金族等の金属が挙げられるが、銅を用いることが好ましい。

【0015】また、上記導電性カーボンの代わりに、熱

処理により炭化する材料を添加しても良い。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ベリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

【0016】また、本発明に用いる負極の製造方法として、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法等の真空製膜法と熱処理を組み合わせても良い。真空製膜法を用いる望ましい製造方法としては、例えば、銅基板にスパッタリング法によりケイ素薄膜を製膜後、基板ごと、非酸化雰囲気下で熱処理する方法がある。熱処理温度は、300～900℃が好ましい。

【0017】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0018】本発明に使用されるリチウムイオン導電性の非水媒体としては、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶あるいはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせることで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサソ、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。

【0019】電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 等が挙げられ、これらを単独でも、2種以上を併用することもできる。

【0020】本発明に使用される他の媒体としては、上

記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。

【0021】また、本発明に使用されるさらに他の媒体としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等の高分子に上記電解質及び非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0022】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例】（実施例1）銅基板にスパッタ蒸着装置を用いてケイ素を蒸着した後、基板ごと窒素雰囲気中で800℃で1時間熱処理を行った。熱処理後のX線回折測定から、ケイ素はケイ化銅を形成していることを確認した。

【0023】正極は次の様にして作製した。炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト CoCO_3 をモル比で Li/Co が1:1となるように、秤量し、イソプロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800℃で1時間仮焼した。仮焼粉を振動ミルで再粉碎した後、800℃で10時間焼成し、 LiCoO_2 の粉末を得た。 LiCoO_2 の粉末100部に導電剤として黒鉛粉末を6部、結着剤としてポリビニリデンジフルオライド8部を溶媒n-メチル-2-ピロリドンに溶解し、攪拌混合したスラリーをアルミニウム箔上に塗布し、140℃で乾燥して溶媒を除去した。乾燥した塗膜は、ロールプレス機で圧着後、所定の大きさに切断して正極とした。

【0024】電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に LiPF_6 を1mol/l溶解したものを用いた。ボタン型電池を作製

し、室温で一昼夜放置してエージングした後、200mA/gの電流密度で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0025】（実施例2）ケイ素粉末と銅粉末をモル比1:2になるように秤量し、振動ミルで乾式混合した後、窒素雰囲気下900℃で10時間焼成した。焼成粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンとn-メチル-2-ピロリドンとを用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後140℃にて乾燥した後、所定の大きさに切り抜きロールプレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱し、負極として使用した。正極、電解液は実施例1と同様の方法で製造した。以下、実施例1と同様の条件により電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0026】（比較例1）黒鉛90部とポリビニリデンジフルオライド10部とをn-メチル-2-ピロリドン中でスラリーとし、銅箔上に塗布乾燥して得られた塗膜を所定の大きさに切り抜き、ロールプレス機で圧着した。これを負極として用いた以外は、実施例1と同様にしてボタン型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	放電容量 (mAh)
実施例1	44
実施例2	35
比較例1	17

【0028】

【発明の効果】本発明においては、主にケイ化銅からなる負極活物質を用いることにより、充放電時においても負極の体積変化を抑制できるため、充放電のサイクル特性が向上した高容量で高作動電圧の非水系二次電池を提供できる。

【0029】また、ケイ化銅と導電性カーボン又は導電性金属とからなる複合体を負極活物質とすることにより、一層の高容量の非水系二次電池を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BA00 BA01
BB02 BB05 BB14 BB15 BC05
5H014 AA02 BB00 BB01 CC01 EE05
EE07 EE10
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AK03
AK05 AL11 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ24
CJ28 DJ08 EJ01 EJ04